

154583



154583

M E M O R I A D E S C R I P T I V A
que se acompaña
a la solicitud de
una **PATENTE DE INVENCION** por **VEINTE AÑOS** en España
a favor de
HERCULES POWDER COMPANY, residente en **900 Market**
Street - WILMINGTON (Estado de Delaware) - Estados
Unidos,

por

"PERFECCIONAMIENTOS EN O RELATIVOS A OLEORRESINA"

Inventor: Don Emil Ott, de nacionalidad
norteamericana.

Con prioridad de la solicitud nº 364.494 del 6 de
Noviembre de 1940, EE.UU.

—:0:—

154583



5 El presente invento se refiere a una nueva y perfeccionada forma de oleorresina, que presenta numerosas ventajas sobre la oleorresina en bruto, que se encuentra en plantas o se obtiene de ellas, y en particular a oleorresina que se encuentra en la clase de árboles conocidos por "Pinales", o se obtiene de ella como exudación, y que se llama usualmente oleorresina de pino.

10 La oleorresina de pino se obtiene por medio de incisiones hechas periódicamente en dichos árboles. El exudado que fluye a lo largo de los pinos cae en copas, de las cuales se recoge para su traslado a una instalación dispuesta en el centro del campo de operaciones, donde se divide en sus componentes harto conocidos, gomorresina y aceite de trementina (aguarrás), que son ambos de uso muy extendido en la industria moderna.

15 Dicha oleorresina en bruto es una masa viscosa, semicristalina, que contiene además arenas, briznas de madera y otras materias extrañas. La presencia de componentes cristalinos hace que la oleorresina sea opaca; si se la deja en los recipientes, los cristales van al fondo de los mismos, formando una masa semi-sólida que envuelve y oculta completamente las materias extrañas. Además de las citadas impurezas sólidas, generalmente existen una pequeña cantidad de agua y cantidades reducidas, pero que no dejan de tener importancia, de materias parecidas al azúcar, solubles en agua, que según parece, guardan íntima relación con el proceso de producción de la gomorresina y que afectan desfavorablemente el color de la resina, en caso de manejo poco cuidadoso.

20
25
30 Es un hecho bien conocido el que dichas oleorresinas crudas son químicamente sumamente inestables y que cambian

- 3 -
154583



35 continuamente de composición, especialmente, cuando se les
expone al aire. Esto constituye un gran inconveniente para
el empleo de dichos materiales. Por ejemplo, en la indus-
tria de pinturas y barnices, y aunque los materiales oleo-
resinosos comunican ciertas características deseables a
los productos terminados, es muchas veces imposible hacer
uso de la oleorresina cruda, teniendo en cuenta su composi-
ción ácida. Con el fin de tener la seguridad de que el
40 citado ingrediente no resulte perjudicial, el dosificador
tiene que someterle a un análisis detallado y costoso.
Además, el uso de un ingrediente que da la mutabilidad
del camaleón al producto acabado es en sí indeseable.
Se comprende también que, al destilarse la oleorresina
45 para obtener gomerresina y trementina, resulta poco venta-
joso el tener que llevar a cabo la destilación del mate-
rial crudo, inmediatamente después de haberlo retirado
del árbol, con el fin de evitar el que la reacción de la
descomposición se efectúe continuamente y cambie sus ca-
50 racterísticas.

Además, los rayos ultra-violeta producen reacciones en
la oleorresina cruda. Catalizan la descomposición antes
descrita y aceleran la deterioración final.

55 Por consiguiente, es uno de los objetos del presente
invento la producción de una oleorresina perfeccionada,
de alta resistencia a la descomposición y que no se dete-
riore al quedar expuesta al aire durante períodos de tiem-
po prolongados.

60 Como corolario es uno de los objetos del invento la
producción de una oleorresina perfeccionada, la cual, al
destilarse los aceites esenciales, permite la obtención
de productos componentes que son sustancialmente más es-

154583



tables que los conseguidos de la oleorresina sin hidrogenar.

65 Otra finalidad es la obtención de una oleorresina que es definitivamente más estable bajo la acción de los rayos ultra-violeta.

Todavía, otros fines del invento se indicarán a continuación.

70 Se ha comprobado que cuando una oleorresina natural, tal como, por ejemplo, oleorresina de pino, se somete a tratamiento para retirar parcial o totalmente sus ligaduras dobles sin saturar, mediante una reacción con hidrógeno, mientras que está en contacto con un catalizador adecuado de hidrogenación, se obtiene un material que reúne las propiedades deseadas, especialmente alta resistencia a la descomposición y a los rayos ultra-violeta.

75 Mientras que cualquier oleorresina puede tratarse de modo de formar un producto correspondiente mucho más estable, el proceso que comprende el invento es particularmente indicado para el tratamiento del exudado procedente de la clase de árboles conocidos por "Pinaceae", que llevan el nombre popular de "pinos".

80 Aunque sea muy posible utilizar la oleorresina en forma cruda, tal como se obtiene del árbol, algunas veces es deseable remover todas las impurezas, tales como agua, brisnas de madera, corteza, agujas de pino, etc. La evacuación de toda esa "basura" es muy deseable, cuando se trata de obtener productos de color claro. Las citadas impurezas se pueden apartar mediante filtración, lavando con agua la oleorresina tal como se recibe, o mediante dilución con un disolvente antes de filtrarla o lavarla con agua.

85

90 Si se aplica la filtración después de haber utilizado un

154583



95 disolvente, pueden emplearse muchos disolventes distintos,
tales como, por ejemplo, ácido acético, trementina, bence-
no, tolueno, alcohol de isopropil, éter de isopropil, éter
de petróleo, acetato de etilo, acetona, carbón tetracloru-
ro, etc. Si se aplica el lavado con agua, el líquido puede
100 contener de preferencia varios agentes reductores para apar-
tar metales, tales como, por ejemplo, el ácido oxálico,
ácido sulfuroso, hidrosulfito de sodio, bisulfito de sodio,
etc. Desde luego, se puede muy bien dejar dicho proceso de
purificación para después de la hidrogenación.

105 Con arreglo al invento se pone, pues, una cantidad de
oleorresina cruda o filtrada en contacto íntimo con hidró-
geno en presencia de un catalizador activo de hidrogena-
ción, a temperatura y presión adecuadas. La oleorresina
puede agitarse con hidrógeno y el catalizador, o se la
puede pasar en presencia de hidrógeno por una capa catali-
110 zadora. Aunque sea posible obtener oleorresina perfecciona-
da sometiendo el material crudo a hidrogenación, con lo
cual se consigue la reducción, hasta cierto grado de su no
saturación, es preferible la hidrogenación hasta el punto
en que quede eliminado aproximadamente del 50 al 100% de
115 la no saturación total. Por "falta total de saturación" se
entiende la no saturación tal como se mide por la absor-
ción de hidrógeno por oleorresina cruda cuando se utiliza
el catalizador más eficaz, es decir, óxido de platino, du-
rante un período prolongado.

120 La hidrogenación se puede llevar a cabo, sea con la
oleorresina calentada para conseguir la fluidez deseada, o
con la oleorresina disuelta en un disolvente inerte adecua-
do, tal como, por ejemplo, alcohol metílico, alcohol etí-
lico, alcohol de isopropil, alcohol de propil, alcohol de

154583



125 butilo, benzol, toluena, éter dietílico, acetato de etilo, éter de petróleo, nafta de petróleo, espíritus minerales, gasolina, ácido acético, ácido butírico, ácido propiónico, éter de isopropil, etc.

130 Cualquier catalizador activo de hidrogenación puede emplearse para el proceso antes descrito. Por ejemplo, se puede utilizar cualquier catalizador activo de hidrogenación de metal ordinario, tal como el níquel, el cobalto, etc. y aleaciones o mezclas activadas de los mismos, como, por ejemplo, el níquel-cobalto, níquel-cobre, níquel-cobre-

135 manganeso, níquel aluminio, níquel de Raney, etc. También puede utilizarse cualquier catalizador activo de metal precioso, tal como, por ejemplo, de paladio, platino, iridio, los óxidos de paladio y de platino, etc. y cualesquiera aleaciones o mezclas activadas de ellos. Sirve además la
140 cromita de cobre activa.

Especialmente apto para usarlo en los procedimientos a que se refiere el presente invento es el catalizador de hidrogenación de níquel Raney. Se puede producir mediante la aleación de níquel con aluminio o silicio, rompiéndose
145 la aleación obtenida en fragmentos del tamaño deseado y sometiendo la aleación después a tratamiento con una solución activadora, generalmente una solución alcalina, tal como carbonato de sodio, solución de hidróxido de sodio o algo similar. La producción de dicho catalizador está descrita con más detalles en las Patentes de los Estados Unidos nos. 1.628.190 del 10 de Mayo de 1927 y 1.915.473 del
150 27 de Junio de 1933, concedidas a Murray Raney.

155 Queda entendido que cualquier catalizador descrito en la presente memoria, puede utilizarse en suspensión y adicionado a un vehículo, o usado en forma maciza, tal como,

154583



160 por ejemplo, en forma de tela metálica, varilla, placa, etc. Los varios vehículos comprenden kieselguhr, sílice-gel, zeolita, tierra diatomácea, sulfato de bario, carbón de leña, piedra, amianto, piedra pómez, grano de sílice o de alúmina, etc.

165 La proporción del catalizador a utilizar varía bastante según las condiciones generales, tales como la temperatura, la presión y según se trate de lotes aislados o de un proceso continuo, etc. Sin embargo, serán generalmente suficientes catalizadores de metal precioso en cantidades comprendidas entre el 1% aproximadamente y el 25% aproximadamente por peso con relación al peso de la oleoresina tratada.

170 La cantidad correspondiente de catalizadores de metales ordinarios variarán entre 2% aproximadamente y 25% aproximadamente por peso, y la cantidad de cromita de cobre necesaria será de entre 5% aproximadamente y 30% aproximadamente.

175 Queda entendido que al poner en práctica el presente invento, la temperatura y presión empleadas dependen del catalizador que se usa en cada caso. Por ejemplo, cuando se utiliza un catalizador de metal ordinario, la temperatura puede ser convenientemente de entre 0°C aproximadamente y 300°C. aproximadamente, pero de preferencia debe estar
180 comprendida entre unos 75°C y unos 200°C, mientras que la presión utilizada puede ser comprendida entre unos 1055 gramos por centímetro cuadrado y unos 351.550 gramos por centímetro cuadrado, de preferencia entre unos 14060 y unos 56250 gramos por centímetro cuadrado. Utilizándose un
185 catalizador de metal precioso, la temperatura deseable es de unos 0°C a unos 60°C, de preferencia entre unos 20°C y

^B
154583



unos 35°C, mientras que la presión variará entre unos 1055 gramos y unos 35.155 gramos por centímetro cuadrado, y de preferencia será entre unos 1055 y unos 14060 gramos por centímetro cuadrado.

190

En el caso de un catalizador de cromita de cobre la temperatura deseable es de entre unos 50°C y unos 300°C, de preferencia entre unos 100° y unos 250°C, y la presión utilizada entre unos 1055 gramos y unos 351.550 gramos por centímetro cuadrado, de preferencia entre unos 14060 y unos 35.155 gramos por centímetro cuadrado. El tiempo necesario depende, hasta cierto punto, de condiciones tales como la presión, la oleoresina tratada, temperatura de contacto de los reactivos, grado de actividad del catalizador, el alcance de hidrogenación deseado, etc.

195

200

Las nuevas oleoresinas conseguidas en virtud de este invento, se caracterizan por tener un número de tiocianado que varía entre aproximadamente 0 y aproximadamente 100. Para determinar dicho número véase Kaufmann "Tiocianógeno libre y su uso en el análisis volumétrico" - Un nuevo Índice de grasas" Archivo Farmacéutico 263, 675-721 (1925). Los aceites que se obtienen destilando las citadas oleoresinas perfeccionadas se distinguen por contener un porcentaje de compuestos no polimerizables con ácido sulfúrico de aproximadamente 50% a 100% por peso, y que se determina por el método que se describe a continuación.

205

210

Los siguientes ejemplos muestran los principios del invento:

Ejemplo 1°

215

Se hidrogenaron doscientas cincuenta partes por peso de oleoresina de pino filtrada, agitándola en un autoclave a 220°C. durante 8 horas con 10 partes por peso de ca-



220 talizador de níquel Raney, a una presión de hidrógeno de 56250 gramos. Se filtró el producto hidrogenado, con el fin de separar el catalizador. El producto hidrogenado obtenido fué destilado a presión normal, consiguiéndose un aceite y una resina, que una vez analizados, acusaron los resultados mostrados en el cuadro que aparece a continuación.

225 Ejemplo 2º

Se hidrogenaron doscientas partes por peso de oleoresina de pino filtrada, agitándola en un autoclave a 206°C a 218°C durante 3 horas con 10 partes por peso de catalizador de níquel de Raney, y a una presión de hidrógeno de 75230 a 130.070 gramos por centímetro cuadrado. El producto hidrogenado fué disuelto en acetona, filtrado, evaporándose la acetona, y el producto resultante fué destilado a presión reducida y dió un aceite y una resina, de cuyo análisis se obtuvieron los resultados mostrados en el cuadro que aparece a continuación.

235 Ejemplo 3º

240 Se hidrogenaron ciento treinta y siete y ocho décimas partes por peso de oleoresina de pino filtrada, agitándola en un autoclave con catalizador de platino durante 7 horas a una presión de hidrógeno de 2520 a 2760 gramos por centímetro cuadrado y en presencia de una temperatura de entre 27°C y 29°C. De ello resultó la introducción en la oleoresina de 1,43 partes por peso de hidrógeno. El producto hidrogenado se disolvió en acetona, se filtró, se evaporó la acetona y el producto conseguido se destiló a 245 una presión en parte reducida, obteniéndose un aceite y una resina que analizados acusaron los resultados mostrados en el cuadro que aparece a continuación.

- 1 0
1 54583



250 El catalizador de platino que se usó, fué preparado
como sigue: Se añadió una solución de cloruro de platino,
conteniendo 1,4 partes por peso de platino en 15 partes
por peso de solución, a 2,8 partes por peso de nitrato de
255 sodio, calentándose el conjunto hasta su solución. Se añ-
dió el conjunto anterior a 12,7 partes por peso de kiesel-
guhr (filter-cel) y se movió la mezcla hasta que resultó
uniforme. El material sólido húmedo se calentó en una mu-
fla a 430°C durante una hora y se dejó enfriar. A continua-
ción se lavó, dejándolo libre de cloruros y se secó, utili-
zándose en dicha forma.

260

Ejemplo 4º

Se hidrogenaron doscientas partes por peso de oleoresi-
na de pino filtrada, agitándola en un autoclave con 25
partes por peso de catalizador de níquel Raney durante 5
horas, a una temperatura de entre 30°C y 196°C y a una
265 presión de hidrógeno de 62280 a 145540 gramos por centí-
metro cuadrado. De ello resultó la introducción en la oleo-
resina de 2,66 partes por peso de hidrógeno. El producto
hidrogenado se disolvió en acetona, se filtró, se evaporó
la acetona y el producto obtenido se destiló bajo presión,
270 parcialmente reducida, dando como resultado un aceite y
una resina cuyo análisis arrojó los resultados mostrados
en el cuadro que se da a continuación.

Ejemplo 5º

275 Se hidrogenaron doscientas partes de oleoresina de pi-
no filtrada, agitándola en un autoclave con 25 partes por
peso de cromita de cobre, a una temperatura de entre 243°C
y 260°C y a una presión de hidrógeno de entre 34450 y
165230 gramos por centímetro cuadrado, durante 5 horas.
De ello resultó la introducción en la oleoresina de 2,78

154583



280 partes por peso de hidrógeno. El producto hidrogenado se
disolvió en acetona, se filtró, se evaporó la acetona, y
el producto conseguido se destiló bajo presión parcial-
mente reducida, dando como resultado un aceite y una re-
sina, cuyo análisis arrojó los resultados que figuran en
285 el cuadro que se da a continuación.

El siguiente cuadro muestra la cantidad de aceites y
resinas recuperadas por la destilación de los productos
obtenidos que se citan en los ejemplos anteriores. Las
cifras correspondientes a "recuperación" se entienden por
290 peso.

El "residuo sin polimerizar" representa los hidrocarbo-
nos saturados en los aceites recuperados que no están po-
limerizados por ácido sulfúrico. El porcentaje de compues-
tos sin polimerizar se establece tratando los aceites con
295 ácido sulfúrico concentrado. Se forma una mezcla que con-
tiene una fracción ligera y otra pesada. La fracción pesa-
da, que contiene los materiales polimerizados que se hayan
formado, se aparta sometiendo la mezcla a movimiento cen-
trífugo. La fracción ligera que queda, representa los com-
300 puestos no polimerizables. Cuando se ensayan en la forma
descrita los aceites obtenidos mediante la destilación de
oleorresina cruda, se comprueba una polimerización 100%
de los mismos, lo cual demuestra que comprenden casi ex-
clusivamente compuestos no saturados. El hecho de que los
305 aceites obtenidos según los ejemplos anteriores muestran
un grado de polimerización bastante más reducido al ser
sometidos al citado tratamiento, prueba que la no satura-
ción ha quedado reducida notablemente, lo cual constituye
un paso decisivo hacia una mayor estabilidad.

- 12 -
154583



	Oleoresina Ejemplo 1		Ejemplo 2		Ejemplo 3		Ejemplo 4		Ejemplo 5	
	Aceite	Resina	Aceite	Res.	Ac.Res.	Ac.Res	Ac.Resina	Ac.Resina		
Recuperación	55	145	42	143	28 119	23 84	51 129	29 121		
Residuo sin polimerizar %	-	65%	-	80%	-	69%	-	72%	-	69%
Color	-	H	-	H	-	WG	-	H	-	K
N _D 20	-	1.5448	-	1.5295	-	1.5270	-	1.5280	-	1.5230
Tiocianato número	-	96.0	-	51.5	-	40.0	-	45.0	-	30.0

Las oleoresinas conseguidas con arreglo al presente invento y los productos que se obtengan de las mismas, están saturados total o parcialmente, según se desprende del cuadro anterior, y por consiguiente, ofrecen una resistencia mucho mayor a la descomposición y a los rayos ultra violeta. Se pueden emplear ventajosamente y sin necesidad de otro tratamiento, en pinturas y barnices. Además son utilizables en varias industrias, tales como la fabricación de resinas de alta calidad, barnices, aceite de brillo, linóleo, papel, jabón, etc.

Queda entendido que con arreglo a los procedimientos del invento estas oleoresinas perfeccionadas se pueden conseguir lo mismo por lotes que por procedimiento continuo. Desde luego, es preferible un proceso continuo.

Queda entendido que los detalles y ejemplos anteriores se dan únicamente a título de ilustración, y que el invento, tal como se ha descrito en líneas generales y tal como se reivindica, no queda de ningún modo limitado por ellos.

NOTA

En resumen: La Patente de Invención, cuyo registro se solicita, recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

154583



345 1) Un método de perfeccionar una oleorresina natural, comprendiendo la fase de tratamiento de dicha oleorresina con hidrógeno al contacto con un catalizador de hidrogenación (tal como, por ejemplo, cualquiera de los catalizadores antes citados), produciéndose de este modo un material altamente resistente a la descomposición.

350 2) Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque la oleorresina sometida a tratamiento se obtiene de la clase de árbol, conocido por "Pinaceae".

355 3) Un método según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque la oleorresina se trata con hidrógeno en contacto con un catalizador activo de hidrogenación de níquel Raney, a una temperatura comprendida entre unos 75°C y unos 200°C, y a una presión comprendida entre unos 14060 gramos por centímetro cuadrado y unos 56250 gramos por centímetro cuadrado.

360 4) Un método según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque la oleorresina se trata con hidrógeno en contacto con un catalizador activo de hidrogenación, de platino, a una temperatura comprendida entre unos 20°C y unos 35°C, y a una presión comprendida entre unos 1055 gramos por centímetro cuadrado y unos 14060 por centímetro cuadrado.

365 5) Un método según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque se trata la oleorresina con hidrógeno, en contacto con un catalizador activo de hidrogenación de cromita de cobre, a una temperatura comprendida entre unos 100°C y unos 250°C, y a una presión comprendida entre unos 14060 gramos por centímetro cuadrado y unos 56250 gramos por centímetro cuadrado.

370 6) Un método según las reivindicaciones anteriores,

154583



375

caracterizado porque el producto oleorresinoso obtenido es sumamente resistente a la descomposición, y porque, debido al tratamiento que se le aplica, sus ligaduras sin saturar se apartan, por lo menos en parte, mediante saturación con hidrógeno.

380

7) Se reivindica, por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita "PERFECCIONAMIENTOS EN O RELATIVOS A OLEORRESINA".

Todo conforme queda descrito en la presente Memoria, que consta de 14 páginas escritas a máquina por una sola cara.

385

Madrid, 10 de Octubre de 1941

ALFONSO UNGRIA

Alfonso Ungria